ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 JUIN 1944.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES MAURAIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

IMMUNOLOGIE. — *De l'existence, dans le sérum de certains animaux domestiques, d'anticorps d'origine naturelle possédant des propriétés neutralisantes et préventives spécifiques à l'égard du virus de la vaccine.* Note de MM. **Gaston Ramon**, **Paul Boquet** et **Rémy Richou**.

Dans une série de recherches effectuées au cours de ces dix dernières années, nous avons étudié avec divers collaborateurs ([1]) l'*immunité naturellement acquise* qui est, pour nous, l'immunité dont l'Homme et les animaux peuvent devenir possesseurs en dehors de toute immunisation artificielle et qui est caractérisée par la présence, dans leurs humeurs, d'anticorps spécifiques capables de neutraliser les antigènes correspondants. C'est ainsi que nous avons eu plus spécialement en vue la mise en évidence de l'antitoxine diphtérique chez le Cheval, chez le Singe, de l'antitoxine tétanique chez les Ruminants, de l'antitoxine staphylococcique chez des sujets appartenant à diverses espèces etc. Tous ces animaux étant immunologiquement *normaux*, c'est-à-dire n'ayant jamais subi l'immunisation artificielle. C'est ainsi encore que, dernièrement, nous avons découvert, dans le sérum des Bovidés *normaux*, des antiferments, par exemple celui qui possède le pouvoir d'inactiver, spécifiquement, la gélatinase du bacille tétanique dans sa fonction diastasique ([2]).

Poursuivant nos investigations dans le domaine de l'immunité naturellement acquise, nous avons recherché si certains animaux sont susceptibles de recéler dans leur sérum des anticorps dirigés non plus contre des toxines ou des ferments microbiens, mais contre des ultravirus tels que celui de la vaccine.

([1]) On trouvera l'exposé de ces recherches et la bibliographie concernant cette question spécialement dans la *Revue d'Immunologie*, 1, 1935, pp. 209 et 431; 2, 1936, pp. 305 et 375 etc. Voir également G. Ramon, *Vingt années de recherches immunologiques*, Paris, 1943.

([2]) G. Ramon, *Comptes rendus*, 218, 1944, pp. 535 et 895.

Déjà nous avions fait connaître ([3]), à la suite d'un essai préliminaire, que parmi une dizaine de sérums de Cheval, quelques-uns renfermaient un anticorps doué de la propriété d'inhiber, dans une certaine mesure, la virulence de la vaccine de Jenner. Multipliant depuis lors nos essais, nous avons examiné, du point de vue de leur teneur éventuelle en ce même anticorps, des sérums *normaux* de Cheval, de Bœuf, de Mouton.

La recherche et l'évaluation de l'anticorps d'origine naturelle neutralisant le virus de la vaccine ont été pratiquées selon une technique analogue à celle ordinairement utilisée pour le dosage de l'anticorps artificiellement obtenu et qui consiste :

1° à préparer des mélanges renfermant, d'une part des dilutions variables de sérum (au 1/2, 1/10, 1/20 etc.), et d'autre part une quantité fixe de virus (1/200 ou 1/400 de centimètre cube de pulpe vaccinale très active représentant de 500 à 250 doses infectantes) capable de provoquer une éruption de pustules confluentes sur une aire déterminée de la peau du Lapin; 2° à éprouver les mélanges chez ce dernier animal. Dans ce but, les différents mélanges sont placés durant 1 heure à $+4°$ puis éprouvés sous le volume de $0^{cm^3},3$, par scarification, chez des lapins de pelage clair, sur une aire de peau de $5^{cm^2} \times 5^{cm^2}$. Sur chaque lapin, on délimite ainsi plusieurs aires d'épreuve, l'une d'entre elles étant réservée aux scarifications avec la dilution du virus seul; elle sert ainsi de témoin. Pour plus de rigueur, nous avons, à diverses reprises, éprouvé les mêmes mélanges à la fois sur deux ou trois lapins. L'appréciation des résultats est faite le 5e jour et répétée le lendemain. Sur l'aire témoin, on observe une éruption de pustules confluentes qu'on ne peut dénombrer. Lorsque le sérum ne renferme pas l'anticorps recherché, l'éruption est généralisée sur l'aire d'épreuve des mélanges sérum-virus comme sur l'aire-témoin sur laquelle a été appliqué le virus seul. Lorsque, par contre, le sérum recèle l'anticorps, le nombre des pustules est réduit; il est d'autant plus réduit que le pouvoir neutralisant de cet anticorps est plus fort.

Nous avons ainsi examiné :

25 sérums de Chevaux; 6 d'entre eux neutralisaient le virus de la vaccine à des degrés variables;

24 sérums de Bovidés, 2 contenaient l'anticorps neutralisant, en quantité appréciable;

enfin, sur 7 sérums de Mouton; l'un d'eux possédait vis-à-vis du virus de la vaccine un pouvoir neutralisant manifeste.

Nous avons résumé en un tableau les résultats des épreuves concernant les animaux des différentes espèces dont le sérum s'est montré actif. A titre de comparaison nous y avons joint les données fournies par l'évaluation du pouvoir neutralisant du sérum de trois sujets humains vaccinés un certain nombre d'années auparavant à l'aide du vaccin de Jenner. Lorsque, pour le même sérum, deux ou plusieurs épreuves ont été pratiquées, chez des lapins différents, les résultats sont indiqués séparément.

([3]) G. Ramon, H. Bénard, P. Boquet et R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, **136**, 1942, p. 473.

Sérum.	Dilution des sérums en mélange avec le virus d'épreuve au 1/2.	au 1/10.
a. Equin.		
45...	8 pustules	10 pustules
	15 »	Nb »
	12 »	20 »
67...	20 »	Nb »
125...	26 »	» »
	16 »	» »
140...	25 »	Nb »
154...	20 »	» »
566...	25 »	35 »
b. Bovin.		
5...	17 »	Nb »
	18 »	» »
17...	30 »	» »

Sérum.	Dilution des sérums en mélange avec le virus d'épreuve au 1/2.	au 1/10.	
c. Ovin.			
5.....	10 pustules	14 pustules	
	15 »	Nb »	
	25 »	» »	
d. Humain.			
G. R...	– –	20 »	
	– –	14 »	
J. R...	– –	27 »	
	– –	31 »	
P. B...	– –	44 »	
	– –	Nb »	
Virus d'épreuve	au 1/200	Nb »	(*)
	au 1/400	» »	(*)
	au 1/1000	» »	(*)

Nb, nombreuses; (*) confluentes.

A l'examen de ce tableau on reconnaît que les sérums mélangés au virus de la vaccine annihilent l'effet infectieux d'un nombre variable d'éléments virulents et, dans ces conditions, permettent seulement l'éclosion d'un nombre plus ou moins réduit de pustules. Pour quelques-uns de ces sérums, le pouvoir neutralisant est sensiblement de même ordre que celui présenté par le sérum de sujets humains soumis plus ou moins longtemps auparavant à la vaccination Jennerienne.

Dans d'autres essais, nous avons constaté que des sérums normaux (de Cheval) qui se sont montrés capables de neutraliser le virus de la vaccine possèdent également le pouvoir de conférer aux animaux d'expériences (Lapins) une immunité protectrice de valeur diverse, contre l'inoculation ultérieure de ce même virus.

L'ensemble de nos recherches établit donc la présence possible, en quantités plus ou moins importantes, dans le sérum de certains animaux des espèces équine, bovine et ovine, vierges de toute immunisation artificielle, d'anticorps doués de propriétés antivirulentes spécifiques, neutralisantes et préventives, à l'égard du virus de la vaccine.

D'après tout ce que nous ont appris nos études antérieures relatives à l'immunité naturellement acquise, il paraît hors de doute que la présence, chez le Cheval comme chez le Bœuf, de l'anticorps dirigé contre le virus de la vaccine est le résultat d'une ou plusieurs atteintes, apparentes ou inapparentes, de horse-pox chez le Cheval, de cow-pox chez le Bœuf et nos recherches en ce domaine apportent, sur le plan immunologique, une preuve nouvelle des rapports de filiation soupçonnés depuis Jenner, généralement admis depuis Henri Boulley, entre le *grease* ou horse-pox et le cow-pox. Il semble également

que l'existence chez le Mouton, du même anticorps spécifique du virus de la vaccine puisse être rapportée à une atteinte ancienne, occulte ou visible, de la maladie qui est connue sous le nom *d'ecthyma contagieux* ou de *stomatite pustuleuse contagieuse* des Ovins et que l'on peut rattacher ainsi, immunologiquement comme cliniquement, à la vaccine ([4]).

Sans doute pourrait-on supposer encore que ces anticorps sont la conséquence de l'intervention, chez les uns comme chez les autres des animaux envisagés ici, soit d'un virus voisin de la vaccine, soit d'un antigène commun à ce dernier et à un autre principe virulent, mais la première explication donnée paraît la plus plausible et la plus conforme aussi aux lois de l'immunité naturellement acquise, qui concernent notamment sa spécificité ainsi que le mécanisme de son apparition et de son développement, lois que nous nous sommes efforcés de dégager des nombreux faits que, avec nos collaborateurs, nous avons précédemment observés ou provoqués par notre propre expérimentation ([5]).

GÉODÉSIE. — *Déterminations de la pesanteur dans le Massif Central.* Note ([1]) de M. Pierre Lejay.

Station.	Longitude.	Latitude.	Altitude.	Date.	g.	g_0.	g''_0.	γ'_0.	$g_0-\gamma'_0$.	$g''_0-\gamma'_0$.
	° ′	° ′	mètres	1943	gals	gals	gals	gals	10^{-4} gals	10^{-4} gals
Reilhaguet	1.30,3	44.46,2	340	16 juill.	980,5170	980,6220	980,5835	980,6085	+135	—250
Salignac	1.19,4	44.58,3	292	17 »	,5435	,6335	,6005	,6270	+ 65	—265
Sarlat	1.12,7	44.53,5	187	18 »	,5665	,6240	,6030	,6195	+ 45	—165
Manaurie	1. 0,1	44.57,4	70	–	,5965	,6180	,6100	,6255	— 75	—155
Mauzens	0.55,2	44.59,5	196	–	,5685	,6290	,6070	,6285	+ 5	—215
St-Martial	1.15,7	44.44,6	212	21 »	,5470	,6125	,5885	,6060	+ 65	—175
Lavercantière	1.19,1	44.37,4	223	–	,5345	,6035	,5780	,5955	+ 80	—175
Cahors	1.26,6	44.26,9	125	22 »	,5475	,5860	,5720	,5795	+ 65	— 75
Puy-l'Évêque	1. 6,6	44.30,7	84	24 »	,5465	,5725	,5630	,5855	—130	—225
St-Sylvestre	0.48,2	44.23,9	65	–	,5420	,5620	,5545	,5750	—130	—205
St-Julien	0.37,9	44.16,5	87	–	,5255	,5525	,5425	,5640	—115	—215
Laroque	0.46,0	44.16,0	155	–	,5165	,5645	,5470	,5630	+ 15	—160
Valeilles	0.56,3	44.20,8	225	–	,4975	,5670	,5415	,5705	— 35	—290
St-Matré	1. 7,2	44.24,1	256	–	,4950	,5740	,5450	,5755	— 15	—305
Lalbenque	1.32,6	44.20,6	276	25 »	,5080	,5930	,5620	,5700	+230	— 80
Bach	1.40,6	44.21,1	319	–	,4990	,5975	,5615	,5710	+265	— 95
Concots	1.38,4	44.24,1	282	–	,5110	,5980	,5660	,5755	+225	— 95
Saut-de-la-Mounine	1.54,5	44.29,6	312	27 »	,5070	,6035	,5680	,5825	+210	—145
Génac	1.58,5	44.23,8	381	–	,4745	,5900	,5490	,5750	+150	—260
La Borie	1.58,2	44.17,1	260	–	,4925	,5725	,5435	,5650	+ 75	—215
Tayrac	2.13,0	44.11,8	331	–	,4690	,5710	,5335	,5570	+140	—235
Rignac	2.17,3	44.24,5	504	–	,4445	,6000	,5430	,5760	+440	—330
St-Cyprien	2.24,7	44.33,8	239	28 »	,5020	,5755	,5485	,5900	—145	—415
Pont de Coursovy	2.21,5	44.38,6	218	–	,5060	,5735	,5485	,5970	—235	—485
Entraygues	2.34,3	44.38,6	232	–	,4850	,5565	,5305	,5970	—405	—665

([4]) C'est Aynaud qui, en 1921, a isolé le virus de la *stomatite pustuleuse contagieuse des Ovins*. Il montra qu'il s'agissait en réalité d'une affection pustuleuse inoculable à la peau et présentant de grandes analogies avec la vaccine (*Comptes rendus*, 173, 1921, p. 956).

([5]) Voir à ce propos G. Ramon, *Revue d'Immunologie*, 2, 1936, p. 305.

([1]) Séance du 22 mai 1944.

Station.	Longitude.	Latitude.	Altitude.	Date.	g.	g_0.	g''_0.	γ'_0.	$g_0-\gamma'_0$.	$g''_0-\gamma'_0$.
	° ′	° ′	mètres	1943	gals	gals	gals	gals	10^{-4} gals	10^{-4} gals
Estaing	2.40,4	44.33,2	317	–	,4855	,5835	,5475	,5890	— 55	—415
Muret-le-Château	2.33,8	44.30,5	376	30 »	,4745	,5905	,5480	,5850	+ 55	—370
Pyramide-de-Lagast	2.38,1	44. 8,1	831	31 »	,3465	,6030	,5090	,5510	+520	—420
Broquiès	2.42,4	44. 0,1	257	–	,4570	,5365	,5070	,5395	— 30	—325
Faveyrolles	2.41,7	43.57,5	297	1er août	,4535	,5450	,5115	,5355	+495	—245
Ouyre	2.54,1	43.48,1	430	1 »	,4165	,5490	,5005	,5210	+280	—205
Bosc	3. 9,0	43.53,2	498	–	,4000	,5535	,4975	,5290	+245	—315
La Bastide-Pradines	3. 4,4	43.59,9	498	2 »	,4085	,5620	,5060	,5390	+230	—330
St-Rome-de-Tarn	2.54,3	44. 3,6	334	–	,4360	,5390	,5010	,5445	— 55	—435
St-Germain	3. 0,8	44. 8,5	675	–	,3755	,5840	,5075	,5520	+320	—445
St-Georges	3.13,9	44.19,4	872	3 »	,3570	,6265	,5275	,5675	+590	—400
La Malène	3.19,1	44.18,1	452	4 »	,4260	,5655	,5145	,5665	— 10	—520
St-Enimie	3.25,4	44.22,0	471	7 »	,4245	,5700	,5165	,5720	— 20	—555
Ispagnac	3.32,4	44.22,3	524	–	,4215	,5830	,5240	,5725	+105	—485
Barre des Cévennes	3.39,3	44.14,5	930	–	,3410	,6280	.5225	,5610	+670	—385
Col de Masseguin	3.38,3	44.29,6	1185	9 »	,3070	,6725	,5385	,5835	+890	—450
Mende	3.30,0	44.31,0	732	–	,3890	,6150	,5320	,5860	+290	—540
Rieutort	3.28,4	44.37,4	1137	–	,3090	,6600	,5310	,5955	+645	—645
Marvejols	3.17,3	44.32,6	640	–	,4065	,6040	,5315	,5880	+160	—565
St-Rémy	3. 2,4	44.47,3	1062	11 »	,3290	,6565	,5365	,6105	+460	—740
Mallet	3. 7,0	44.54,9	724	–	,4310	,6545	,5725	,6215	+330	—490
Ruines	3.12,7	44.59,8	845	12 »	,4170	,6780	,5820	,6290	+490	—470
Paulhac	3.21,9	44.57,0	1280	–	,3290	,7240	,5790	,6250	+990	—460
St-Chély-d'Apcher	3.16,7	44.48,4	1012	13 »	980,3510	980,6635	980,5485	980,6120	+515	—635
Malzieu-Ville	3.19,6	44.51,2	865	–	,3850	,6520	,5540	,6160	+360	—620
St-Roch	3.27,2	44.49,7	1277	–	,3060	,7000	,5555	,6140	+860	—585
Lac du Bouchet	3.47,5	44.54,7	1211	–	,3315	,7050	,5680	,6215	+835	—535
Vals	3.52,6	45. 1,8	647	14 »	,4460	,6455	,5765	,6320	+135	—555
Lavoûte-sur-Loire	3.54,1	45. 7,2	563	17 »	,4815	,6550	,5915	,6400	+150	—485
Yssingeaux	4. 7,3	45. 7,9	902	–	,4225	,7010	,5990	,6410	+600	—420
Pont de l'Enceinte	4.10,4	45. 9,8	730	–	,4565	,6820	,5990	,6440	+380	—450
St-Didier-en-Velay	4.17,0	45.18,6	861	18 »	,4490	,7145	,6170	,6575	+570	—405
Chazelles	4.23,3	45.38,4	600	–	,5385	,7235	,6555	,6870	+365	—315
St-Symphorien-sur-Coise	4.27,3	45.38,1	616	–	,5465	,7365	,6670	,6865	+500	—195
Rochefort	4.34,7	45.40,2	606	–	,5510	,7380	,6695	,6900	+480	—205
Le Châtelard	–	–	–	22 »	,6180	–	–	–	–	–

ÉLECTIONS.

L'ordre du jour appelle l'élection d'un Membre de la Section de Chimie en remplacement de M. *Auguste Béhal*, décédé.

Le nombre des Membres titulaires étant actuellement de 63, le règlement impose la présence à la séance des 2/3, soit 42 Membres.

41 seulement sont présents.

Conformément au règlement, l'élection est renvoyée à la prochaine séance.

CORRESPONDANCE.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Une définition descriptive de l'intégrale stochastique*. Note de M. **Ky Fan**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit $X(t)$ une fonction aléatoire définie sur l'intervalle fermé (a, b), c'est-à-dire qu'à tout point t de (a, b) correspond une variable aléatoire

déterminée $X(t)$, toutes ces variables aléatoires étant définies sur une même catégorie d'épreuves. Bien entendu, on suppose implicitement que certaines relations de corrélation entre les variables aléatoires $X(t)$, pour un nombre fini de différentes valeurs de t, soient définies. Imaginons l'intervalle (a, b) décomposé en un nombre fini d'intervalles partiels par les points

$$a = t_0 < t_1 < \ldots < t_{i-1} < t_i < \ldots < t_n = b;$$

prenons, dans chaque intervalle (t_{i-1}, t_i), un point τ_i arbitrairement choisi et formons la somme

$$S = \sum_{i=1}^{n} X(\tau_i)(t_i - t_{i-1}).$$

D'après E. Slutsky (¹), la fonction aléatoire $X(t)$ est dite ***stochastiquement intégrable*** sur (a, b), si S converge en probabilité vers une variable aléatoire J, quand la longueur maxima des intervalles partiels (t_{i-1}, t_i) tend vers zéro. J s'appelle *l'intégrale stochastique* de $X(t)$ sur (a, b).

On peut d'abord établir le théorème suivant :

Théorème I. — *Soit*

$$X_1(t),\ X_2(t),\ \ldots,\ X_n(t),\ \ldots$$

une suite de fonctions aléatoires stochastiquement intégrables sur (a, b). *Soit d'autre part* $X(t)$ *une fonction aléatoire définie sur* (a, b) (²). *Si la valeur moyenne* $\mathfrak{M}|X(t) - X_n(t)|$ *de* $|X(t) - X_n(t)|$ *converge uniformément sur* (a, b) *vers zéro* (³), $X(t)$ *est aussi stochastiquement intégrable sur* (a, b) *et, de plus, la suite des intégrales stochastiques de* $X_n(t)$ *sur* (a, b) *converge en probabilité vers l'intégrale stochastique de* $X(t)$ *sur* (a, b).

Disons qu'une fonction aléatoire $X(t)$ définie sur (a, b) y est *continue en moyenne d'ordre* 1, si, pour tout point t_0 de (a, b) et pour tout nombre $\varepsilon > 0$, on peut déterminer un nombre $\eta > 0$ tel que $|t - t_0| < \eta$ entraîne l'inégalité $\mathfrak{M}|X(t) - X(t_0)| < \varepsilon$ (³).

Théorème II. — *Toute fonction aléatoire continue en moyenne d'ordre* 1 *sur* (a, b) *y est stochastiquement intégrable* (⁴).

(¹) *Atti d. Congresso Intern. d. Matematici*, Bologna, 6, 1928, pp. 111-115; *Comptes rendus*, 187, 1928, pp. 878-880.

(²) Bien entendu, toutes les fonctions aléatoires considérées ici se rapportent à une même catégorie d'épreuves.

(³) On suppose ici implicitement que $\mathfrak{M}|X(t)|$ et $\mathfrak{M}|X_n(t)|$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$ existent pour tout point t de (a, b).

(⁴) Slutsky (*loc. cit.*) a établi l'intégrabilité stochastique d'une fonction aléatoire $X(t)$ sous les hypothèses que $\mathfrak{M}X(t)$, $\mathfrak{M}[X(t)]^2$ sont des fonctions certaines [voir la note (⁵)] continues (au sens ordinaire) de t et que $\mathfrak{M}[X(t)X(t+s)]$ est une fonction certaine continue (au sens ordinaire) de t et de s. Il est aisé de voir que notre hypothèse de la continuité en moyenne d'ordre 1 est plus faible que les hypothèses de Slutsky.

Soit maintenant $\mathcal{F}$ la famille des fonctions aléatoires (se rapportant à une même catégorie d'épreuves) continues en moyenne d'ordre 1 sur un même intervalle (a, b). Désignons par $J[X]$ l'intégrale stochastique sur (a, b) d'une fonction aléatoire $X(t)$ de $\mathcal{F}$; alors $J[X]$ vérifie les trois conditions suivantes :

1° *Quelles que soient deux fonctions aléatoires* $X(t)$, $Y(t)$ *de* $\mathcal{F}$, *on a*

$$J[X+Y]=J[X]+J[Y].$$

2° *Si* $X(t)$ *et* $X_n(t)$ $(n=1, 2, 3, \ldots)$ *sont des fonctions aléatoires de* $\mathcal{F}$ *telles que* $\mathfrak{M}\,|X(t)-X_n(t)|$ *converge uniformément sur* (a, b) *vers zéro, la suite* $J[X_n]$ *converge en probabilité vers* $J[X]$.

3° *Si* $X(t)$ *est une fonction aléatoire définie sur* (a, b) *et de la forme* $X(t)=A.x(t)$, *où* A *est une variable aléatoire telle que* $\mathfrak{M}\,|A|$ *existe et où* $x(t)$ *est une fonction certaine* ([5]) *continue au sens ordinaire sur* (a, b) ([6]), *alors*

$$J[X]=J[A.x(t)]=A.\int_a^b x(t)\,dt,$$

où $\int_a^b x(t)\,dt$ *désigne l'intégrale de Riemann de* $x(t)$.

Ces trois conditions fournissent une *définition descriptive* de l'intégrale stochastique pour les fonctions aléatoires de $\mathcal{F}$. Nous avons, en effet, le théorème suivant, qui peut être démontré à l'aide d'un résultat publié dans une Note précédente ([7]) :

THÉORÈME III. — *Si l'on fait correspondre à toute fonction aléatoire* $X(t)$ *de la famille* $\mathcal{F}$ *une variable aléatoire* $J[X]$ *de manière que les trois conditions* 1°-3° *ci-dessus soient vérifiées,* $J[X]$ *est nécessairement l'intégrale stochastique de* $X(t)$ *sur* (a, b).

TOPOLOGIE. — *Sur les champs d'éléments de contact de dimension p complètement intégrables dans une variété continuement différentiable* V_n. Note de MM. **Charles Ehresmann** et **Georges Reeb**, présentée par M. Élie Cartan.

Soit K un champ d'éléments de contact ([1]) de dimension p dans V_n. Une variété intégrale élémentaire de K est une variété différentiable connexe V_p plongée dans V_n et telle que l'élément de contact de V_p en un point quelconque x de V_p coïncide avec l'élément du champ en x. Le champ est dit *complètement intégrable* lorsque les variétés intégrales élémentaires passant par un point

---

([5]) C'est-à-dire une fonction réelle au sens ordinaire n'ayant aucun rapport avec le hasard.

([6]) Une telle fonction aléatoire $X(t)$ est évidemment continue en moyenne d'ordre 1.

([7]) *Comptes rendus*, 218, 1944, pp. 260-262.

([1]) Voir C. Ehresmann, *Comptes rendus*, 216, 1943, pp. 628-630.

quelconque x de V_n forment une base de filtre ([2]). L'ensemble de ces bases de filtres, considérées comme des systèmes fondamentaux de voisinages, définit alors sur V_n une nouvelle topologie T. Un domaine de V_n relativement à T est appelé *variété intégrale* de K, une composante connexe de V_n relativement à T est appelée *variété intégrale complète*. Une variété intégrale W est élémentaire si sa topologie est identique à la topologie induite sur W par la topologie initiale de V_n. Toute variété intégrale compacte est complète et élémentaire. Un système de $n-p$ formes de Pfaff définies sur V_n et linéairement indépendantes en tout point de V_n définit un champ d'éléments de contact de dimension p. Si V_n est simplement connexe, tout champ d'éléments de dimension $n-1$ peut être défini par une forme de Pfaff qui ne s'annule identiquement en aucun point de V_n.

Théorème 1. — *Si le champ* K *est complètement intégrable*, V_n *étant l'espace numérique* R^n *ou la sphère* S_n, *et si* p *et* $n-1$ *sont pairs, la caractéristique d'Euler-Poincaré* $\chi(C_p)$ *d'une variété intégrale compacte est nulle.*

En effet, soit C_{n-1} la variété des vecteurs unitaires normaux à C_p. C'est un espace fibré admettant C_p pour espace de base, les fibres étant homéomorphes à S_{n-p-1}. D'après un théorème de Gysin ([3]), $\chi(C_{n-1})=\chi(C_p)\cdot\chi(S_{n-p-1})=2\chi(C_p)$. En faisant correspondre à chaque vecteur le vecteur équipollent d'origine O, on définit une application f de C_{n-1} dans S_{n-1} dont le degré est égal à $1/2\chi(C_{n-1})$, d'après H. Hopf ([4]). A toute déformation de C_p on peut faire correspondre une déformation de f; comme C_p est réductible à un point, f est inessentielle. Donc $1/2\chi(C_{n-1})=\chi(C_n)=0$.

Théorème 2. — *Si* K *est un champ complètement intégrable d'éléments de dimension* $n-1$ *définissable par une forme de Pfaff* ω *et si* C_{n-1} *est une variété intégrale compacte à groupe de Poincaré fini, toute variété intégrale suffisamment voisine est homéomorphe à* C_{n-1}. *Si de plus* V_n *est compact, toutes les variétés intégrales complètes sont homéomorphes à* C_{n-1} *et constituent un système de fibres de* V_n. *Si* V_n *est quelconque et si toutes les variétés intégrales complètes sont compactes, celles-ci sont homéomorphes et constituent un système de fibres de* V_n.

La démonstration fait intervenir des résultats de Bendixson sur les courbes définies par des équations différentielles.

Corollaire. — *Si* V_n *est compact et a un groupe de Poincaré fini,* K *étant un champ complètement intégrable d'éléments de dimension* $n-1$ *définissable par une forme de Pfaff* ω, *il n'existe aucune variété intégrale compacte à groupe de Poincaré fini et il existe au moins une variété intégrale non compacte.*

Champs d'éléments plans ($p=2$) *complètement intégrables dans* R^3 *ou* S_3. —

([2]) Voir N. Bourbaki, *Topologie générale*, Chap. I, § 5 (Paris, 1940).

([3]) *Comm. math. helv.*, **14**, 1941-1942, p. 113.

([4]) *Math. Annalen*, **95**, 1925, pp. 340-367. Voir également C. B. Allendoerfer, *Amer. Journ. Math.*, **62**, 1940, p. 243-248.

Toute surface intégrale compacte est homéomorphe au tore. Il existe effectivement des champs complètement intégrables admettant le tore comme surface intégrale. Par exemple, dans le tore euclidien plein considérons la forme

$$\omega = r\,dr + (1 - r)\,d\varphi,$$

r, distance au centre du cercle méridien correspondant; φ, longitude; θ, latitude. Cette forme est complètement intégrable et admet le tore $r = 1$ comme surface intégrale. En identifiant les bords de deux exemplaires de ce tore plein, les méridiens de l'un étant identifiés avec les parallèles de l'autre, on obtient un champ complètement intégrable sur S_3 admettant un tore comme surface intégrale. Ce tore est adhérent à toutes les autres surfaces intégrales complètes, et celles-ci sont toutes élémentaires et non compactes.

Cet exemple montre que, si une forme de Pfaff dans R^3 est complètement intégrable, elle n'est pas forcément de la forme $\lambda\,dU$. Si une forme de Pfaff complètement intégrable sur une variété compacte V_n ne s'annule identiquement en aucun point de V_n, elle n'est évidemment jamais de la forme $\lambda\,dU$, à cause de l'existence d'un maximum pour toute fonction numérique continue définie sur un espace compact.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une propriété des fonctions biharmoniques.* Note de M. **F. Teissier du Cros**, présentée par M. Paul Montel.

Théorème. — *Si une* fonction biharmonique $B(x, y, z)$, *régulière dans un domaine* D *comprenant une sphère et sa surface* S, *de rayon* R, est nulle sur deux surfaces fermées, T *intérieure à* S *et* U *intérieure à* T; *si d'autre part la fonction est non négative entre* T *et* U *et non positive dans le restant de* D, *elle* est identiquement nulle.

1° Supposons d'abord que B ne soit pas négative à l'intérieur de T. Elle est nulle à l'intérieur de U, et par suite dans tout le domaine D, car les fonctions biharmoniques sont analytiques. Le théorème est établi.

2° Supposons maintenant que B prenne des valeurs négatives à l'intérieur de T : c'est nécessairement à l'intérieur de U.

Soit $M(x, y, z)$ un point intérieur à S. Sa puissance par rapport à la sphère est

$$C(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 - R^2.$$

Considérons la famille de fonctions

$$A(\lambda, x, y, z) = B(x, y, z) - \lambda\, C(x, y, z),$$

où λ désigne un paramètre. Les fonctions A sont biharmoniques par rapport à x, y, z, et régulières dans D.

On distinguera deux classes parmi les valeurs de λ : celles, désignées par λ', pour lesquelles A prend des valeurs négatives à l'intérieur de T, et celles

désignées par λ'', pour lesquelles A ne prend aucune valeur négative à l'intérieur de T. Tout nombre appartient à l'une des classes.

Zéro fait partie de la classe λ'. Tout nombre inférieur à un nombre de la classe λ' fait lui-même partie de ladite classe.

D'autre part, C ayant un minimum supérieur à zéro à l'intérieur de T, on voit aisément que, en prenant une valeur assez grande du paramètre, on atteindra de façon certaine un nombre de la classe λ''. Tout nombre supérieur à un des λ'' fait lui-même partie de cette classe.

Il existe *un nombre positif* μ, formant la *coupure*, tel que tout nombre inférieur à μ soit de la classe λ', et que tout nombre supérieur soit de la classe λ''.

Un raisonnement facile montre que μ fait partie de la classe λ'', que $A(\mu, x, y, z)$ a au moins un zéro à l'intérieur de T, et que le ou les zéros sont nécessairement à l'intérieur de U.

Comme la fonction $A(\mu, x, y, z)$ est analytique vis-à-vis de x, y, z, l'ensemble de ses zéros forme un ou plusieurs domaines connexes (par exemple portion de surface, de ligne, point, ou collection de telles figures).

Deux cas peuvent se présenter :

1° L'un des domaines a un volume non nul; en ce cas il existe un point M_0 et un nombre ε tel que $A(\mu, x, y, z)$ soit nulle dans toute la sphère de centre M_0 et de rayon ε.

Dès lors $A(\mu, x, y, z)$ est nulle dans tout l'intérieur de S et l'on a

$$B(x, y, z) = \mu C(x, y, z).$$

Mais ce résultat contredit l'hypothèse que B prend des valeurs négatives à l'intérieur de T; car elle est nulle sur U, où C ne l'est pas; μ serait donc nul, et B' serait identiquement nul dans D.

2° Tous les domaines, où $A(\mu, x, y, z) = 0$, ont leur volume nul. Ce cas conduit également à une contradiction, comme on va le voir.

En effet, soit M_0 un zéro. Il existe une inversion conservant S, par laquelle M_0 a pour homologue le point O, centre de S. Désignons par Q le pôle d'inversion, qui est extérieur à S, par $M'(x', y', z')$ l'homologue de $M(x, y, z)$, par QM' la distance de ces deux points. On sait que la fonction

$$B'(x', y', z') = QM' A(\mu, x, y, z),$$

considérée comme fonction des coordonnées de M', est biharmonique. Elle a, en M', le même signe que A en M. Elle est donc nulle en O et non positive sur S.

La surface transformée de T par l'inversion est une surface T' fermée, intérieure à S, entourant le centre O. B' est non négative dans T' et l'ensemble des points où elle s'annule est de volume nul.

On désignera par $\overline{f(r)}$ la valeur moyenne, prise sur la surface d'une sphère de centre O et de rayon r, d'une fonction $f(x', y', z')$, et par $\overline{\overline{f(r)}}$ la valeur moyenne à l'intérieur de la sphère. Si f est biharmonique et régulière,

$\overline{f(r)}$ et $\overline{\overline{f(r)}}$ le sont également et chacune est une fonction linéaire de r^2, d'après la formule d'Almansi. Appliquons ces remarques à $B(x', y', z')$, on a

$$\overline{B'(r)} = ar^2 + b \qquad (a \text{ et } b \text{ const.}).$$

Or

$$B'(o) = o, \qquad B'(R) \leqq o,$$

d'où résultent

$$a \leqq o \qquad \text{et} \qquad b = o.$$

Mais, en appelant σ le rayon d'une sphère de centre O intérieure à T', on a $\overline{\overline{B'(\sigma)}} > o$, car B' est positif excepté sur un ensemble de mesure nulle.

D'après $\overline{\overline{B'(\sigma)}} = \frac{3}{\sigma^3}\int_0^\sigma \overline{B'(r)}r^2\,dr = \frac{3}{5}a\sigma^2$, a ne peut être que positif : il y a contradiction.

Le seul cas possible est donc celui examiné au début, où B était identiquement nulle.

MOTEURS A EXPLOSION. — *Sur une nouvelle méthode de détermination de la détonation dans les moteurs à explosion.* Note de M. **Rostislav Vichnievsky**, présentée par M. Aimé Cotton.

Lorsqu'on introduit dans la chambre de combustion d'un moteur à explosion une électrode isolée portée à un certain potentiel par rapport à la masse du moteur, on constate le passage d'un certain courant, qui a lieu sans doute au moment où le front de flamme atteint cette électrode. Ce courant résultant de l'ionisation des gaz par la flamme peut être examiné au moyen d'un oscillographe cathodique.

La forme de ce courant dépend essentiellement de l'emplacement de l'électrode exploratrice par rapport à la bougie d'allumage, du taux de compression du moteur, de la richesse du mélange et de la nature du combustible utilisé.

Si l'électrode exploratrice est placée dans la chambre d'explosion à l'extrémité opposée à la bougie d'allumage, le maximum du courant varie d'une manière continue avec le taux de compression, la richesse du mélange et les qualités antidétonantes du combustible. La valeur du courant maximum pourrait donc donner une indication sur le comportement des combustibles dans un moteur donné.

Il est à noter que le maximum du courant d'ionisation caractérisera uniquement la combustion de la tranche se trouvant au voisinage de l'électrode.

Si l'on place au contraire l'électrode exploratrice immédiatement au voisinage de la bougie d'allumage, le processus de combustion de différentes tranches successives influencera la forme du courant d'ionisation enregistré. En particulier, l'inflammation en masse, comprimant les gaz déjà ionisés, augmente leur température et favorise ainsi l'accroissement du courant d'ionisation.

Les figures 1, 2 et 3 représentent le courant d'ionisation en fonction de

l'angle de rotation du moteur relevé au voisinage immédiat de la bougie d'allumage.

En combustion normale, comme le montre la figure 1, peu après l'allumage,

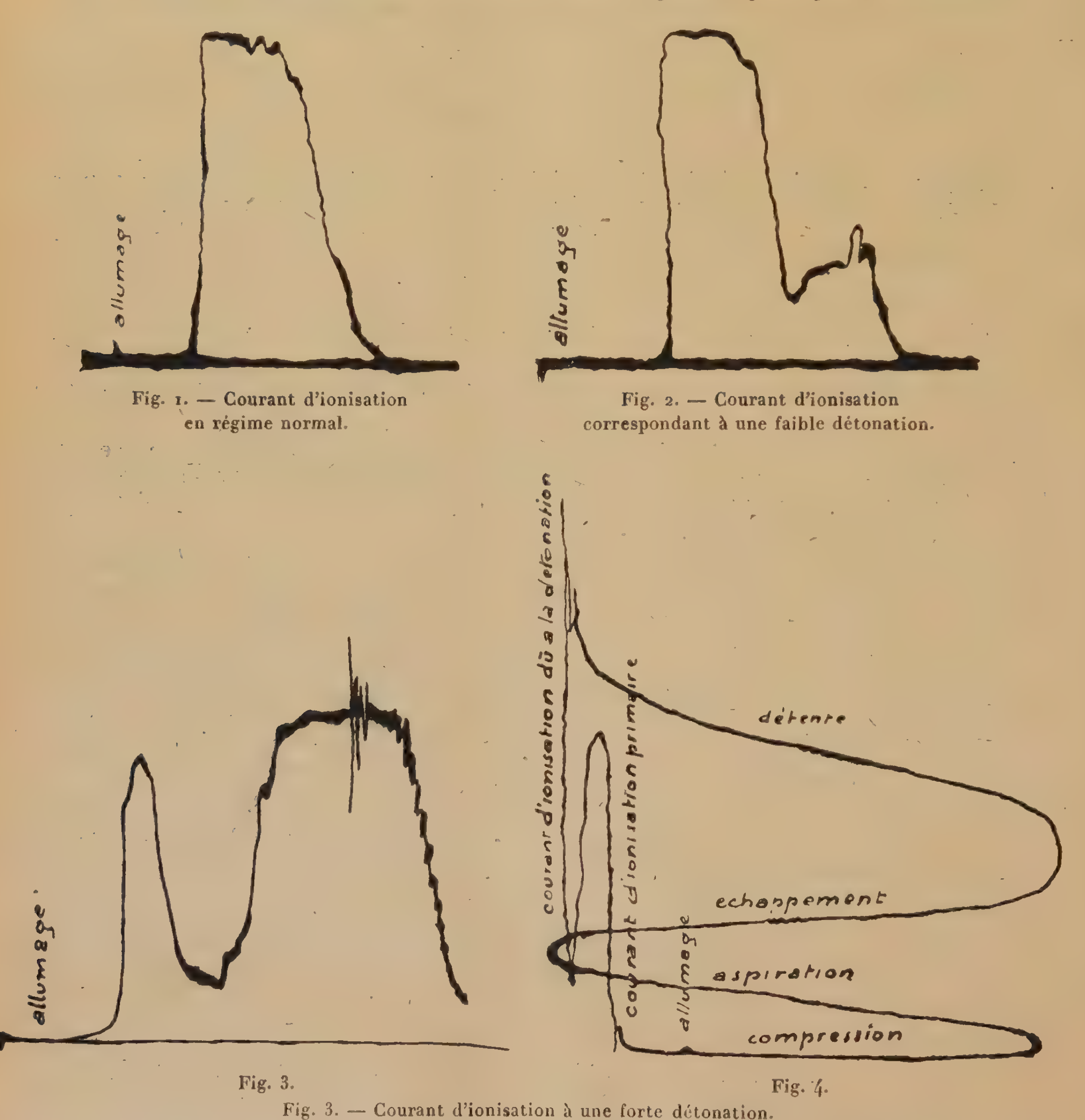


Fig. 1. — Courant d'ionisation en régime normal.

Fig. 2. — Courant d'ionisation correspondant à une faible détonation.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. — Courant d'ionisation à une forte détonation.

Fig. 4. — Courant d'ionisation en fonction du déplacement du piston en régime détonant pendant les courses de distribution à une échelle environ deux fois supérieure à celles des courbes précédentes.

le courant d'ionisation croît rapidement, passe par un maximum, puis décroît; lorsque la détonation est faible, on voit apparaître sur la courbe descendante (*fig.* 2) un deuxième maximum peu accusé qui s'accentue lorsqu'on favorise la détonation par l'accroissement du taux de compression ou par l'augmentation

de l'avance à l'allumage (*fig.* 3). Le deuxième maximum peut devenir prépondérant. Ces résultats ont été confirmés par des enregistrements simultanés du courant d'ionisation et de la propagation de la flamme.

La comparaison des aires totales comprises entre la courbe représentant la courbe d'ionisation et l'axe des abscisses peut servir à caratériser l'intensité de la détonation, quelle que soit la vitesse de rotation du moteur, car l'apparition du second maximum de courant d'ionisation est accompagnée d'une baisse de puissance du moteur due à la détonation.

Il y a lieu de remarquer toutefois que le courant d'ionisation reste perceptible même pendant les courses correspondantes à la détente à l'échappement, et, à l'aspiration, il redevient nul pendant la course de compression, comme le montre la figure 4, qui représente le courant d'ionisation en fonction de la course du piston à une échelle verticale de deux fois supérieure à celle des courbes précédentes. D'ailleurs, même dans ce cas, l'écart reste assez sensible entre les courbes en régime normal et en régime détonant. On peut supposer que, pendant la course de détente et la course d'échappement, un courant électronique provenant de la surface chaude de l'électrode exploratrice vient se superposer au courant d'ionisation proprement dit.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur l'invariance de jauge des tenseurs de la théorie de Dirac. Sur l'interprétation d'une formule de Tetrode et d'une formule de M. E. Durand.* Note [1] de M. **Olivier Costa de Beauregard.**

L'équation de Dirac et sa conséquence bien connue du second ordre

$$(\gamma_k p^k + \mu_0)\psi = 0, \qquad \left(p_k p^k - \mu_0^2 + i\varepsilon \frac{1}{2}\gamma_{kl} \mathrm{H}^{kl}\right)\psi = 0,$$

$$\left(p^k = \underset{\rightarrow}{\partial^k} - i\varepsilon \mathrm{A}^k, \qquad \mathrm{H}^{kl} = \partial^l \mathrm{A}^k - \partial^k \mathrm{A}^l; \qquad \varepsilon = \frac{2\pi}{h}\frac{e}{c}, \qquad \mu_0 = \frac{2\pi}{h} c m_0\right)$$

sont invariantes par la transformation

$$\mathrm{A}^k = \mathrm{A}'^k + \partial^k \mathrm{U}, \qquad \psi = e^{i\varepsilon \mathrm{U}}\psi'$$

(invariance de jauge) cela résulte immédiatement de ce que les opérateurs p^k et $e^{i\varepsilon \mathrm{U}}$ satisfont à la relation de non-commutation $p^k e^{i\varepsilon \mathrm{U}} = e^{i\varepsilon \mathrm{U}} p'^k$.

L'équation de Dirac admet comme conséquences deux familles de 5 relations tensorielles différentielles, linéaires et homogènes en les 5 tenseurs $(\psi^\times \gamma^\mathrm{A} \psi)$ et en les 5 tenseurs $\{\psi^\times [\partial^k] \gamma^\mathrm{A} \psi - 2 i\varepsilon \mathrm{A}^k (\psi^\times \gamma^\mathrm{A} \psi)\}$ [2].

$$\left(\psi^\times = i\psi^* \gamma^4; \qquad [\partial^k] = \underset{\rightarrow}{\partial^k} - \underset{\leftarrow}{\partial^k}; \qquad \gamma^\mathrm{A} = 1, \gamma^k, \gamma^{kl}, \bar{\gamma}^k = \gamma^{lij}, \ddot{\gamma} = \gamma^{ijkl}\right).$$

Les tenseurs ($^\mathrm{A}$) jouissent visiblement de l'invariance de jauge, et il suit de ce

---

[1] Séance du 15 mai 1943.

[2] W. Franz, (*Sitz. Math. Abt. Bay. Akad.*, 3, 1935, p. 404); *Zur Diracschen Theorie* (*Ann. der Physik*, 38, 1940, p. 565); O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 818; *Journ. Math.*, 22, II, 1943, pp. 152-154.

qui précède que les tenseurs $\{^{k\text{A}}\}$, que nous avons systématiquement introduits dans la Théorie, en jouissent également. Ces derniers tenseurs apparaissent comme la différence d'un *tenseur total* et d'un *tenseur potentiel*, ces termes s'entendant au même sens que pour le quadrivecteur impulsion-énergie relativiste; le tenseur différence, *tenseur propre* du fluide électronique, est seul doué d'objectivité physique (statistique) et d'invariance de jauge.

M. E. Durand a tiré de l'équation de Dirac du second ordre deux intéressantes familles de 5 relations tensorielles, où l'on voit apparaître le champ H^{kl} (³). Dans l'une de ces familles, la divergence en ∂_k des 5 tenseurs $\{^{k\text{A}}\}$ est respectivement égalée à des expressions qui, avec nos notations et à un facteur $-2i\varepsilon$ près, s'écrivent o; $\text{H}^{ik}(j_k)$; $\text{H}^{j}_{.k}(m^{ik})-\text{H}^{i}_{.k}(m^{jk})$; $\text{H}^{ik}(\sigma_k)$; o. Dans l'autre famille les expressions que nous écrivons

$$\left(\overrightarrow{\partial}{}^{i}_{i}-2\mu_0^2\right)(^{\text{A}})-2\left[\psi^{\times}\overleftarrow{\partial}{}^{i}\gamma^{\text{A}}\overrightarrow{\partial}_{i}\psi+i\varepsilon\text{A}_i\{^{i\text{A}}\}-\varepsilon^2\text{A}_i\text{A}^i(^{\text{A}})\right]$$

sont respectivement égalées, au facteur $-2i\varepsilon$ près, aux expressions $(1/2)\text{H}^{kl}(m_{kl})$; $\overline{\text{H}}^{ik}(\sigma_k)$; $-\text{H}^{ij}(\omega_1)+\overline{\text{H}}^{ij}(\omega_2)$; $\overline{\text{H}}^{ik}(j_k)$; $-(1/2)\overline{\text{H}}^{kl}(m_{kl})$; prises à elles seules, les expressions $\psi^{\times}\overleftarrow{\partial}{}^{i}\gamma^{\text{A}}\overrightarrow{\partial}_{i}\psi$ ne jouissent pas de l'invariance de jauge, mais les tenseurs complets $[^{\text{A}}]$ jouissent de cette invariance.

II. Le contenu du raisonnement classique par lequel on introduit la notion de *spin* en Théorie de Dirac est strictement le suivant : le moment cinétique qui obéit à l'action du moment pondéromoteur *orbital* se décompose en le moment orbital $\vec{r}\wedge\vec{p}_{op}$ et en *un* moment propre $\vec{\text{S}}_{op}$ (⁴). Au point de vue densitaire, et d'après notre théorie des milieux doués de spin, cette circonstance est liée d'une manière biunivoque à l'asymétrie du tenseur inertique (⁵). En Théorie de Dirac, le tenseur densitaire que les principes généraux associent à l'opérateur d'impulsion $\vec{p}$ est le tenseur asymétrique T^{ij} de Tetrode (⁶); dans ces conditions, l'interprétation que nous avions donnée de la formule de Tetrode (⁷) $\text{T}^{ji}-\text{T}^{ij}=\partial_k\sigma^{ijk}$ doit être précisée de la manière suivante : *la densité de spin σ^{ijk} classique est la densité induite par l'asymétrie du tenseur* T^{ij}. Ainsi se trouve levé un paradoxe que nous avions cru apercevoir.

A l'action du moment pondéromoteur orbital s'ajoute, sur l'électron doué des moments magnétique $\vec{\mathcal{H}}$ et électrique $\vec{\mathcal{E}}$, celle du couple pondéromoteur $\vec{\text{E}}\wedge\vec{\mathcal{E}}+\vec{\text{H}}\wedge\vec{\mathcal{H}}$. Or l'une des formules de M. Durand s'écrit

$$\partial_k\tau^{ijk}=\text{H}^{j}_{.k}m^{ik}-\text{H}^{i}_{.k}m^{jk}\quad\text{avec}\quad\tau^{ijk}=\frac{i}{m_0}\left(\frac{h}{4\pi}\right)^2\{^{ijk}\};$$

(³) *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 662.

(⁴) L. de Broglie, l'*Électron magnétique*, pp. 201-204 (Paris, 1934).

(⁵) *Journ. Math.*, *op. cit.*, pp. 128-130.

(⁶) O. Costa de Beauregard, *op. cit.*, pp. 113-114.

(⁷) *Op. cit.*, p. 158.

elle permet d'interpréter le tenseur τ^{ijk} comme *la densité de moment cinétique propre qui obéit à l'action de la densité de couple pondéromoteur classique de l'électromagnétisme des milieux polarisés*. La théorie de Dirac n'impose aucune relation tensorielle linéaire entre les densités σ^{ijk} et τ^{ijk}, qui apparaissent ainsi complètement indépendantes, et pourvues chacune de son interprétation précise (7). Le ferromagnétisme, dû au spin de l'électron, doit offrir une manifestation macroscopique de la densité de polarisation m^{ij} et du couple pondéromoteur de M. Durand.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Nouvelles preuves expérimentales de l'existence des couches électro-aériennes autour de conducteurs chargés électrostatiquement.* Note (1) de M. **Oleg Yadoff**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Des expériences précédentes (2) nous ont conduit à formuler une hypothèse sur l'existence des couches pelliculaires *électro-aériennes* constituées à l'image des condensateurs électriques à très minces parois. Nous avons ensuite généralisé cette hypothèse en admettant que tout corps conducteur chargé électrostatiquement conserve sa charge uniquement grâce à la formation autour de lui d'une couche gazeuse à forte pression composée de trois pellicules différentes. Par exemple, dans le cas d'une charge négative, cette couche est constituée d'un film électronique, d'une gaine atomique et d'une pellicule extérieure d'ions positifs. D'après notre hypothèse la charge d'un corps conducteur est toujours protégée par une couche électro-aérienne dont la paroi externe est portée à un potentiel de signe contraire à celui de la charge. La loi du mécanisme de la formation de telles couches et les échanges des charges électriques avec l'air ambiant ont déjà été expliqué (3). A la suite de nos premières expériences ci-dessus citées, nous avons donné quelques autres confirmations expérimentales de l'existence des telles couches électro-aérienne (4).

Dans la présente Note nous apportons de nouvelles preuves expérimentales; par exemple, en opérant avec des sphères métalliques de dimensions variables, allant de 1 à 10^{cm} de diamètre, nous avons constaté le fait suivant : une pincée de poudre de riz ou de talc, de volume équivalent à la tête d'une allumette, est déposée sur la partie supérieure d'une sphère non chargée. Lorsque cette sphère est portée brusquement à un potentiel quelconque, positif

(8) Le tenseur σ^{ijk} est complètement antisymétrique, τ^{ijk} sur j, k, seulement. On peut former, à partir de τ^{ijk}, la sommation s'entendant par permutation circulaire, un tenseur complètement antisymétrique $\tau_0^{ijk} = \Sigma\tau^{ijk}$, et montrer que, dans le cas de l'onde plane monochromatique, les tenseurs σ^{ijk} et τ_0^{ijk} sont homothétiques l'un de l'autre.

(1) Séance du 5 juin 1944.

(2) O. Yadoff, *Comptes rendus*, **206**, 1936, p. 510; **208**, 1940, p. 1802.

(3) *Bull. Soc. Franç. Électr.*, 6 série, **1**, 1941, p. 451.

(4) *Actualités Scientifiques et Industrielles*, n° **883**, 1940, p. 61.

ou négatif, la poudre est projetée dans l'air suivant les lignes de force du champ électrostatique. De gros morceaux, visibles à l'œil, sont expulsés par la pression électrostatique vers l'extérieur conformément aux plus anciennes expériences connues. Nous avons observé que presque aussitôt la sphère se couvre d'une couche de poudre très mince, mais parfaitement visible à l'œil nu. La poudre s'applique sur la sphère sur toute sa surface; on la trouve sur les parties inférieures diamétralement opposées aux endroits où elle a été déposée avant l'expérience. La poudre reste adhérente à la sphère même après la décharge complète de cette dernière. Ce fait, peut-être tout à fait élémentaire, n'a pas été, du moins à notre connaissance, constaté par personne; en tout cas on ne trouve pas de renseignements à son sujet dans la littérature.

Comment peut-on l'expliquer et comment confirme-t-il l'existence des couches *électro-aériennes* déjà annoncées? Nous croyons que le phénomène est le suivant : lorsque la sphère se charge, négativement par exemple, elle



Pôle sphérique d'une machine électrostatique photographié après l'expérience; on y remarque un trait vertical fait au doigt qui montre la différence nette de deux apparences :
1° la surface lisse non recouverte par la poudre;
2° la surface enveloppée d'une couche mince.

devient le siège du mouvement des électrons libres qui, soumis aux efforts mutuels de répulsion, tendent à s'écarter au maximum les uns des autres et se trouvent ainsi projetés par le champ électrique vers l'extérieur. Au début de l'électrisation la surface extérieure de la sphère ne constitue pas une barrière au passage des électrons, qui la traversent sans difficulté et entraînent dans leur mouvement les particules ou les assemblages matériels qu'ils rencontrent et auxquels ils communiquent aussitôt leurs charges. Mais le lancement des électrons vers l'extérieur provoque une certaine ionisation des molécules gazeuses dans la zone entourant la sphère. Les molécules chargées négativement suivent les lignes de force et se dissipent dans l'air, celles qui se chargent positivement remontent le champ et arrivent finalement, après toute une série de recombinaisons, à entrer en contact avec la surface de la sphère où, en se neutralisant en partie, elles forment une couche qui arrête l'émission des électrons.

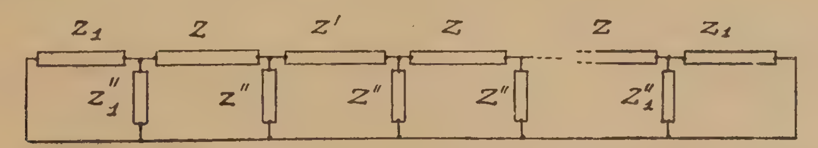
Il est évident que les particules telles que celles de la poudre s'électrisent et se recombinent à la manière des molécules gazeuses : à l'origine elles prennent toutes la charge du conducteur et se trouvent ainsi projetées en dehors du système. Immédiatement après les particules qui changent de signe suivant le processus ci-dessus spécifié, sont rappelées vers la sphère conductrice et, en remontant les lignes du champ, arrivent à entrer en contact avec elle sur toute sa superficie.

De telles couches, rendues visibles grâce à l'emploi des particules de poudre, semblent confirmer tout à fait notre hypothèse de l'existence des couches électro-aérienne.

Des expériences analogues, réalisées dans une enceinte remplie des brouillards ou des fumées de tabac, permettent aussi de retrouver cette confirmation : il se forme dans ces cas une enveloppe blanche de brouillard ou une enveloppe bleuâtre de fumée autour de la sphère mise sous tension. Une description plus détaillée de ces dernières observations fera l'objet d'une publication spéciale.

ÉLECTRICITÉ. — *Conditions pour que des files de circuits récurrents, terminées par des circuits identiques, mais de structure différente de celle des circuits intermédiaires, possèdent des fréquences communes quelles que soient leurs longueurs.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Aimé Cotton.

Considérons le système figuré ci-dessous, comportant un nombre n, impair, de circuits.



Soient i_1, i_2, ... les intensités des courants qui parcourent les impédances en série; les équations électriques du système sont

$$\begin{aligned}
(Z_1+Z''_1)i_1 - Z''_1 i_2 &= 0,\\
-Z''_1 i_1 + (Z+Z''+Z''_1)i_2 - Z'' i_3 &= 0,\\
-Z'' i_2 + (Z'+2Z'')i_3 - Z'' i_4 &= 0,\\
-Z'' i_3 + (Z+2Z'')i_4 - Z'' i_5 &= 0,\\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots&,\\
-Z'' i_{n-2} + (Z+Z''+Z''_1)i_{n-1} - Z''_1 i_n &= 0,\\
-Z''_1 i_{n-1} + (Z_1+Z''_1)i_n &= 0.
\end{aligned}$$

En posant

$$\alpha = -\frac{Z_1+Z''_1}{Z''_1},\quad \beta = \frac{Z''_1}{Z''},\quad \gamma = -\frac{Z+Z''+Z''_1}{Z''},\quad x' = -\frac{Z'+2Z''}{Z''},\quad x'' = -\frac{Z+2Z''}{Z''},$$

l'équation aux pulsations s'écrit

$$\Omega(\omega)=\begin{vmatrix} \alpha & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \gamma & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x' & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x'' & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ . & . & . & . & . & . & \dots & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & \gamma & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & \alpha \end{vmatrix}=0.$$

En représentant par Δ_m^p, Δ_μ^i, $\Delta_m^{p'}$ et $\Delta_\mu^{i'}$ des déterminants définis dans une publication antérieure ([1]), $\Omega(\omega)$ se met sous la forme

(1) $$\Omega(\omega)=(\alpha\gamma-\beta)^2\Delta_{n-4}^{i}-2\alpha(\alpha\gamma-\beta)\Delta_{n-5}^{p}+\alpha^2\Delta_{n-6}^{i'}=0.$$

Or on sait que

$$\Delta_m^p=\Delta_m^{p'},\qquad \Delta_\mu^i=\frac{x'}{x''}\Delta_\mu^{i'};$$

il vient donc

(2) $$\Omega(\omega)=(\alpha\gamma-\beta)^2\frac{x'}{x''}\Delta_{n-4}^{i'}-2\alpha(\alpha\gamma-\beta)\Delta_{n-5}^{p}+\alpha^2\Delta_{n-6}^{i'}=0.$$

Comme, d'autre part, pour n impair, il existe la relation de récurrence

(3) $$\Delta_{n-4}^{i'}-x''\Delta_{n-5}^{p}+\Delta_{n-6}^{i'}=0;$$

s'il est possible de déterminer les impédances ainsi que x' et x'' de façon que les coefficients de (2) et (3) soient proportionnels, on saura trouver des racines de (2) auxquelles correspondront des fréquences propres identiques quel que soit le nombre total n des circuits.

Ceci entraîne

$$(\alpha\gamma-\beta)^2\frac{x''}{x'}=\frac{2\alpha(\alpha\gamma-\beta)}{x''}=\frac{\alpha^2}{1}.$$

On en déduit

(4) $$x'x''=4.$$

(5) $$(\alpha\gamma-\beta)x'=2\alpha.$$

La relation (4) donne

(4') $$\frac{Z+2Z''}{Z''}\,\frac{Z'+2Z''}{Z''}=4.$$

C'est précisément l'une des équations qui détermine les pulsations limites du filtre que constitue l'ensemble des $n-2$ circuits alternés compris entre les circuits extrêmes.

L'équation (5) s'écrit d'autre part

(5') $$Z'Z''(Z_1+Z_1'')-Z_1Z_1''(Z'+2Z'')=0.$$

([1]) M. Parodi, *Mémorial des Sciences Physiques*, 47, 1944, p. 31.

Ainsi, si (4′) et (5′) sont simultanément vérifiées, les files de circuits considérées ont toujours des fréquences communes quelles que soient leurs longueurs, et *ces fréquences font partie de l'ensemble des fréquences limites du filtre que constitue l'ensemble des n — 2 circuits alternés* [2].

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les variations du potentiel d'électrode du palladium hydrogéné.* Note de M. **Jacques Bénard**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les électrochimistes qui ont étudié les phénomènes de polarisation cathodique se sont rarement préoccupés de mettre en évidence les changements de structure cristalline des électrodes saturées d'hydrogène. Récemment [1] nous avons, avec MM. G. Chaudron et A. Michel, étudié par rayons X les modifications de structure d'un fil de palladium sous l'influence du chargement d'hydrogène cathodique et de la désorption. Ces résultats vont nous permettre d'interpréter dans les mêmes conditions les variations du potentiel d'une électrode de palladium.

Le palladium constitue la cathode d'une cellule électrolytique à anode de platine. Le compartiment cathodique est réuni au compartiment anodique par un tube de faible section, et maintenu rigoureusement à l'abri de l'air par une circulation d'azote purifié. On mesure le potentiel de la cathode avec un électromètre à quadrants, en l'associant à une électrode normale au calomel. Électrolyte SO^4H^2N; densité du courant de charge 8 mA/cm². Les valeurs du potentiel sont rapportées à l'électrode au calomel.

La figure 1 résume les résultats obtenus avec un fil de palladium de $0^{mm},5$ de

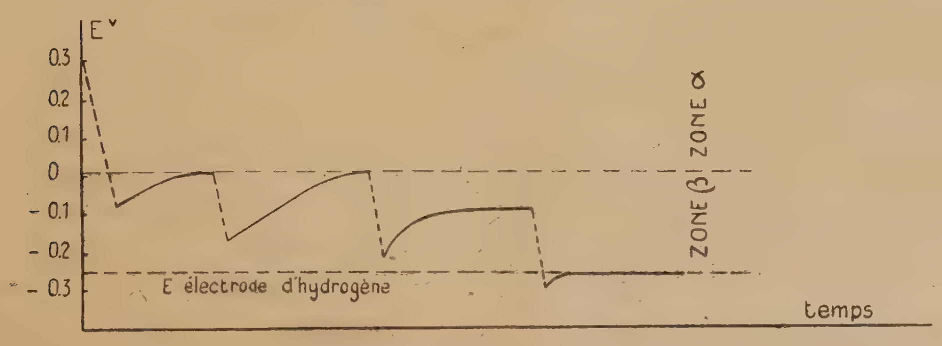


Fig. 1. — Variation du potentiel au cours du chargement par l'hydrogène. (------ période de chargement; ——— période de repos.)

diamètre, soumis à une succession de chargements et de repos à l'abri de l'air. Les valeurs négatives, que l'on observe après les premiers chargements, ne sont

(2) Ceci généralise une propriété que nous avons énoncée pour des ensembles de circuits identiques, *op. cit.*, pp. 24 et 27.

(1) *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 915.

pas stables et, lorsque l'électrode est laissée à elle-même, le potentiel E remonte et tend asymptotiquement vers une limite + 0,01 V indépendante de la durée d'électrolyse préalable. Lorsque le chargement est très poussé, on se rapproche du potentiel de l'électrode d'hydrogène (E = − 0,24 V), que l'on atteint finalement d'une manière stable.

L'interprétation est la suivante : les potentiels inférieurs à 0,01 V sont spécifiques de la phase β, phase à concentration élevée et d'ailleurs variable en hydrogène, que nous savons [1] se former très rapidement à la surface de l'électrode. Par repos, la diffusion entraîne un appauvrissement en hydrogène de la région superficielle jusqu'à atteindre la teneur minimum compatible avec la présence de la phase β, d'où l'évolution lente de E jusqu'à la valeur limite + 0,01 V. Après un certain nombre d'opérations semblables, l'hydrogène a pénétré en profondeur, la diffusion a une vitesse de plus en plus faible et l'électrode se comporte finalement comme une électrode d'hydrogène stable.

L'étude du chargement de feuilles minces de palladium ($e = 0^{mm},05$) démontre qu'il est justifié d'attribuer l'évolution de E après chargement partiel à la diffusion interne et non à une dépolarisation par combustion lente ou diffusion dans la solution. Dans ce cas en effet le repos n'entraîne dès le début qu'un retour insignifiant de E vers les potentiels positifs, et l'on atteint très rapidement des valeurs stables voisines de — 0,24 V.

Par exposition de quelques heures à l'air des électrodes massives saturées, on retrouve (*fig.* 2) le potentiel de la phase β à teneur minimum en hydrogène

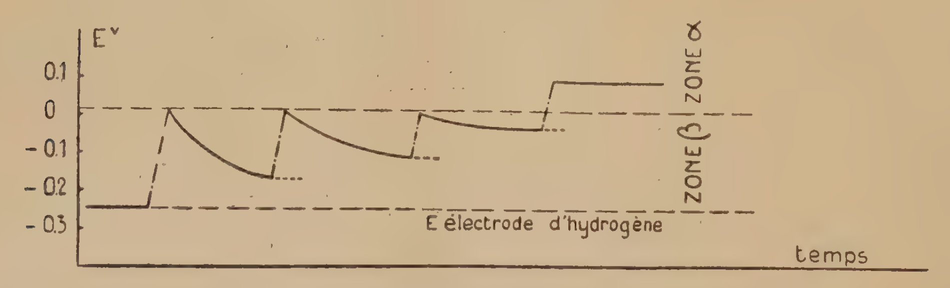


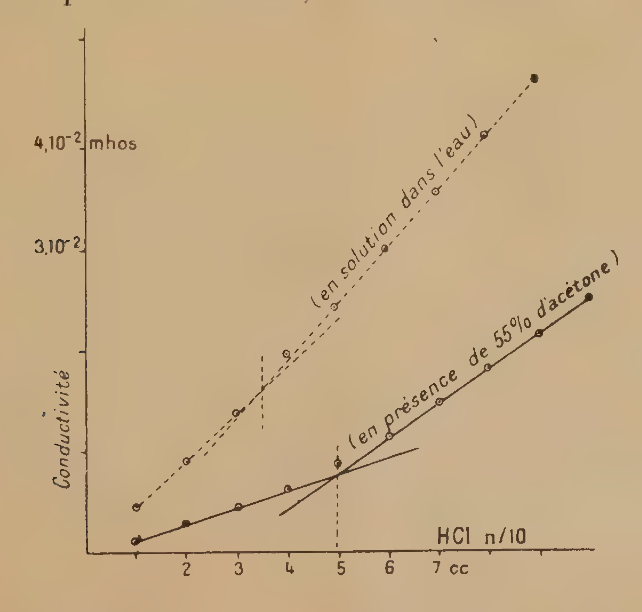
Fig. 2. — Variation du potentiel au cours de la désorption.
(-·-·-·- période d'exposition à l'air; ———— période de repos.)

(E = + 0,01 V) stable à l'air. Si l'électrode est alors soustraite à l'influence de l'oxygène, E tend à se rapprocher de — 0,24 V, sous l'influence de la diffusion de l'hydrogène provenant des régions profondes du métal, ceci d'autant plus lentement que l'exposition à l'air a été plus longue. Si le séjour à l'air se prolonge plusieurs jours, on atteint des potentiels plus positifs ($+0,01 < E < +0,30$), qui correspondent vraisemblablement à la phase α, beaucoup moins riche en hydrogène.

ÉLECTROCHIMIE. — *Le titrage conductimétrique des acides aminés en milieu organique.* Note de M. **Jean Loiseleur** et M[lle] **Denise Lesage**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Nous avons cherché à adapter la méthode conductimétrique au titrage des acides aminés. Rappelons que des tentatives ont déjà été faites pour appliquer cette méthode à la mesure des équivalents chimiques des protéines. Dans le cas unique de la gélatine, Hitchcock (1), puis Stearn (2) ont obtenu des valeurs concordant avec celles du titrage potentiométrique; mais pour les autres protéines (ovalbumine, sérum-globuline, sérum-albumine), la méthode conduit à des résultats trop faibles (3). D'autre part aucune justification n'a pu être apportée par le titrage d'acides aminés élémentaires.

I. Le titrage conductimétrique est basé sur la mobilité particulièrement élevée des ions H^+; si l'on introduit des quantités croissantes d'un acide titré dans la solution d'une base, la conductivité présente une brusque augmentation dès que l'acide est en excès. En portant en abscisses les quantités de réactif introduit et en ordonnées les conductivités correspondantes, on obtient deux droites de pentes différentes, l'une relative aux conductivités du



sel formé et de la base non encore saturée, l'autre à celles du sel et de l'acide en excès; le point d'intersection des deux droites correspond au point d'équivalence. Ainsi le titrage conductimétrique ne diffère de la méthode chimique que par le test employé pour saisir le point d'équivalence : le chan-

(1) *J. Gen. Physiol.*, 6, 1924, p. 201.

(2) *J. Gen. Physiol.*, 11, 1928, p. 377.

(3) W. Pauli et J. Safrin, *Biochem. Z.*, 233, 1931, p. 86.

gement de pente de la courbe de conductivité signale ici la présence du réactif en excès, exactement comme le virage de l'indicateur coloré indique le point final dans le titrage chimique. Appliquée aux acides aminés, la technique conductimétrique se comporte comme le titrage chimique et conduit à des valeurs trop faibles (courbe pointillée), par suite de l'intervention de l'hydrolyse et de l'effet tampon.

II. On est conduit dès lors à appliquer, au titrage conductimétrique des acides aminés, les mêmes considérations qui permettent leur titrage chimique. Rappelons qu'il faut pour cela opérer en milieu semi-organique, de façon à entraîner un abaissement de la constante diélectrique suffisant pour éliminer les effets de l'hydrolyse (Harris, Willstater et Linderström-Lang). Les choses se passent de la même façon pour la conductimétrie. L'exemple de l'alanine

Titration conductimétrique de 10^{cm^3} *d'alanine* M/20.

Milieu organique utilisé.	Pourcentage de milieu organique introduit dans le dosage.	Volume de HCl $n/10$ requis pour le titrage.
Témoin dans l'eau	0%	3,50
C^2H^5OH	20	4,74
	55	5,05
$(CH^3)^2CO$	20	4,2
	55	4,98
$(CH^2)^2—O—(CH^2)^2$ (cycle fermé par O)	20	4
	55	5

figurant dans le tableau (les autres acides aminés se comportent d'une façon analogue) montre que, grâce à l'addition d'un solvant organique (alcool éthylique, acétone ou dioxane) à concentration convenable, le titrage conductimétrique conduit à des valeurs correctes (courbe pleine).

En résumé, en présence d'un solvant organique à concentration convenable, la méthode conductimétrique permet le titrage des acides aminés.

PHOSPHORESCENCE. — *Confirmations expérimentales de l'augmentation de l'intensité lumineuse d'un produit phosphorescent par l'adjonction successive de plusieurs activateurs.* Note de M. **Pierre Bouroff**, présentée par M. Camille Gutton.

Nous avons montré (¹) que, contrairement à la règle générale, un produit phosphorescent à base de SrS a sa luminescence considérablement augmentée, sa couleur changée par l'adjonction successive de plusieurs activateurs. Nous en donnerons une nouvelle preuve expérimentale.

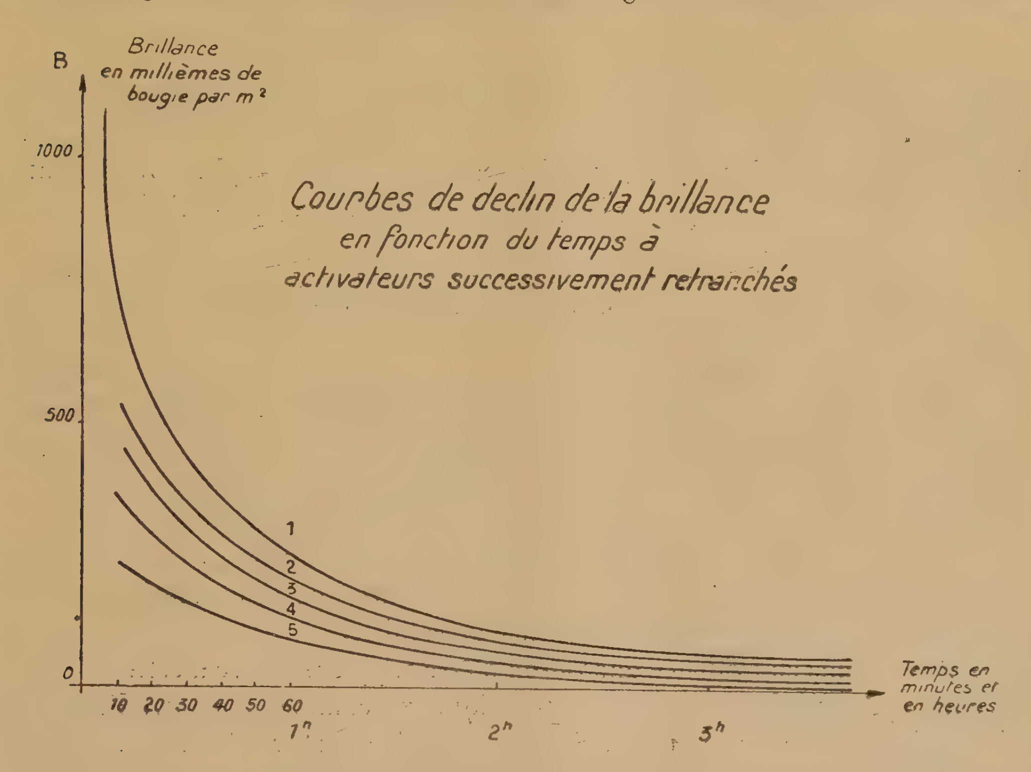
Pour des raisons pratiques, SrS a été remplacé par $Sr(OH)^2$ en présence d'un hydrate de carbone (amidon) et du nouvel activateur, qui est Rb, sous

(¹) P. Bouroff, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 317.

forme de NO^3Rb. La formule finale du produit-mélange est donc

$$14Sr(OH)^2 + 4S + 6MgO + 0,6(NO^3)^3Bi + 0,3NO^3Rb$$
$$+ 0,6SO^4Na^2 + 0,6SO^4K^2 + 2CO^3Li^2 + 1,2 \text{ amidon}.$$

Ce mélange donne un très beau bleu vert. La figure ci-dessous donne les courbes



caractéristiques représentant le déclin de la brillance en fonction du temps : la brillance est évaluée en millièmes de bougie par mètre carré, le temps est porté en abscisses.

La courbe 1 est relative au mélange ci-dessus indiqué. La courbe 2 correspond au même produit sans SO^4K^2. La courbe 3 au produit ne contenant ni SO^4K^2, ni SO^4Na^2. La courbe 4 est relative au produit-mélange ne comportant pas NO^3Rb, tandis que la courbe 5 est celle d'un mélange dépourvu de CO^3Li^2. Il s'ensuit que l'accroissement de la brillance se trouve être marqué lorsque, au produit phosphorescent initial

$$14Sr(OH)^2 + 4S + 6MgO + 0,6(NO^3)^3Bi,$$

on ajoute d'autres constituants tels que NO^3Rb, CO^3Li^2, SO^4K^2, SO^4Na^2....

Ces relevés expérimentaux confirment bien notre hypothèse que, dans le produit phosphorescent étudié, les activateurs phosphorogènes successifs augmentent la durée de restitution de la lumière, et, à temps égaux, augmentent aussi l'intensité lumineuse du corps considéré.

Le carbonate de calcium, pris comme matière de base à la place de l'hydroxyde

de strontium, donne une couleur violette. L'adjonction soit de CO^3Li^2, soit de NO^3Rb, puis enfin de SO^4K^2 ou de $SO^4K^2 + SO^4Na^2$, en augmente la luminescence.

La formule du mélange donnant le meilleur résultat est

$$20\,CO^3Ca + 6{,}5\,S + 1{,}8\,SO^4Na^2 + 1{,}05\,SO^4K^2 + 20\,CO^3Li^2 + 0{,}8\,(NO^3)^3Bi + 0{,}5\,NO^3Rb + 1{,}5\ \text{amidon}.$$

Il est intéressant de signaler que, aussi bien dans le premier cas que dans le second, l'augmentation quantitative de $(NO^3)^3Bi$ ou de NO^3Rb ou encore de CO^3Li^2 n'entraîne aucun accroissement de brillance. Les coefficients figurant dans les formules paraissent correspondre aux valeurs optima.

CHIMIE THÉORIQUE. — *A propos de la variation de la covalaffinité d'un élément avec sa valence.* Note de M. **Raymond Daudel** et Mlle **Pascaline Salzedo**.

Considérant que l'énergie de liaison entre deux atomes par l'intermédiaire d'une paire électronique doit dépendre à la fois du couplage entre les deux électrons et de la cohésion entre le doublet et les atomes, nous avions indiqué (1) que la covalaffinité d'un élément doit être d'autant plus grande que :

1° celui-ci appartient à une période de plus petit numéro d'ordre;

2° il se trouve dans un état de valence moins électropositif.

De cette dernière remarque on pouvait conclure que la covalaffinité d'un élément donné doit croître avec la valence de celui-ci.

Nous avons mis en évidence une raison d'être supplémentaire à cette loi.

L'énergie de couplage par paire électronique est, comme l'a montré Pauling, une fonction croissante de la précision de la localisation des électrons sur l'axe de liaison.

On peut représenter cette grandeur par la densité de probabilité de présence de l'électron sur cet axe que nous appellerons *force de localisation.*

La méthode de calcul de ces forces proposée par R. Daudel, A. Bucher et H. Moureu (2) conduit aux valeurs contenues dans le tableau suivant :

Valence.	Nature des électrons de valence.	Force de localisation.
1.....	*s*	1
	p	3
2.....	2 él. *p*	3
	1 él. *s* + 1 »	4
3.....	3 »	3
	1 » + 2 »	4
4.....	1 » + 3 »	4
5.....	1 » + 3 » + 1 él. *d*	5,25 pour 3 des 5 liaisons; 9 pour les autres
6.....	1 » + 3 » + 2 »	7,7 ou 9 pour toutes les liaisons
7.....	1 » + 3 » + 3 »	9 pour toutes les liaisons

(1) R. Potier et R. Daudel, *La Chimie théorique*, Paris, 1943, p. 68.

(2) *Comptes rendus*,, **218**, 1944, p. 917.

On voit ici d'une façon quantitative que la force de localisation des électrons de valence d'un élément croît avec la valence de celui-ci.

La covalaffinité d'un atome donné a donc deux raisons de croître avec la valence :

1° parce que l'électropositivité de cet élément décroît avec cette valence;

2° parce que la force de localisation des électrons croît avec celle-ci.

Cette augmentation de la tendance vers l'homopolarité avec la valence permet d'expliquer de nombreuses constatations d'ordre chimique et notamment :

1° le caractère basique des métaux aux faibles valences et leur caractère acide aux valences élevées;

2° le fait qu'un métalloïde donne des oxacides faibles à ses valences basses et des oxacides forts à ses valences supérieures.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Essais de préparations de sulfinones d'hydrocarbures polynucléaires*. Note de MM. **Charles Courtot** et **Nicolas Kozertchouk**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans de précédentes recherches, nous avons fait connaître les sulfinones du naphtalène ([1]), premier hydrocarbure polynucléaire examiné. Dans la présente Note, nous mentionnons les résultats obtenus dans la série du fluorène, de l'acénaphtène et du phénanthrène.

1° *Essais d'obtention de sulfinones symétriques.* — *a*. Le magnésien du fluorène ([2]), réagissant sur le chlorure de thionyle donne, par un mécanisme de réduction déjà signalé, le sulfure de difluorényle, avec un rendement très faible du reste. Il se forme du difluorényle et du difluorénylfluorène ([3]); *b*. la méthode de Friedel et Crafts a été appliquée au fluorène, à l'acénaphtène et au phénanthrène. Avec le fluorène, opposé au chlorure de thionyle, en présence de chlorure d'aluminium, nous avons réussi à isoler la sulfinone difluorénylée-9.9'. C'est un produit qui noircit en se résinifiant à 199-192°. Par oxydation au perhydrol, cette sulfinone conduit à la sulfone correspondante, corps jaunâtre F 253°. Avec l'acénaphtène, la sulfinone symétrique n'a pu être isolée; il semble se produire, d'après les analyses et les déterminations cryoscopiques, des produits de plus haute condensation, très difficiles à purifier, correspondant vraisemblablement au sulfure de di-acénaphtyle. L'oxydation par le perhydrol ne nous conduit pas cependant simplement à la sulfinone; il y a, sans doute, rupture du cycle pentagonal des noyaux de l'acénaphtène, avec formation de groupements carboxylés et la substance se dissout dans le carbonate de sodium. Avec le phénanthrène, nous obtenons une substance noire, non cristallisable, se décomposant avec résinification par chauffage, qui donne à l'analyse les

---

([1]) Ch. Courtot et Païvar, *Chimie et Industrie*, 45, n° 3 *bis*, 1941, p. 80.

([2]) Grignard et Courtot, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 1493.

([3]) Courtot et N. Kozertchouk, *Bull. Soc. chim.*, 5e série, 9, 1942, p. 882.

chiffres correspondant à la sulfinone attendue, mais que nous n'avons pu purifier, étant donnée sa faible affinité pour la plupart des solvants.

L'oxydation de cette substance par le perhydrol semble conduire à un dérivé sulfiné de la phénanthrènequinone. Il est probable que l'oxydation a porté sur les noyaux, sans attaquer le groupe sulfinone.

2° *Essais d'obtention de sulfinones non symétriques.* — *a.* Par condensation du sulfichlorure de benzène sur le fluorène, en présence de chlorure d'aluminium, il se forme des substances résineuses d'où il nous a été impossible d'isoler des produits définis; *b.* la même réaction, appliquée à l'acénaphtène, nous a donné une substance amorphe par extraction à l'acétone, au soxhlet, de composition centésimale intermédiaire au sulfure mixte de phényl et d'acénaphtyle et à la sulfinone correspondante; *c.* la condensation du benzène sulfichlorure avec le phénanthrène, en présence de chlorure d'aluminium, conduit à une substance amorphe, donnant à l'analyse des chiffres assez voisins de ceux de la sulfinone attendue. L'oxydation par le perhydrol conduit ici encore à l'oxydation du noyau phénanthrénique. D'autres catalyseurs de condensation tels que chlorure de zinc, tétrachlorure d'étain, perchlorure de fer ne conduisent pas à de meilleurs résultats.

Nous avons alors essayé d'appliquer la réaction des organomagnésiens aromatiques sur les sulfochlorures préparés au départ des hydrocarbures polynucléaires, mais les sulfinones cherchées n'ont pas été isolées. Par contre, ces réactions nous ont permis d'obtenir des dérivés dont certains n'avaient pas été décrits jusqu'à présent. *a.* Fluorène : le sulfochlorure-2 du fluorène ([4]), opposé au phénylbromure de magnésium, n'a donné qu'un produit charbonnant sans fondre, contenant du soufre et riche en cendres. Le sulfinate de potassium-2 du fluorène a été préparé par réduction du sulfochlorure-2 du fluorène au moyen du bisulfite de potassium en présence de bicarbonate de potassium ([5]). Soluble dans l'acide acétique, d'où il est facilement recristallisable; corps blanc, légèrement jaunâtre, cristallisant avec 1^{mol} d'eau. Le sulfichlorure-2 du fluorène n'a pu être préparé à l'état suffisamment pur pour le faire entrer en réaction avec un composé organomagnésien; *b.* le sulfochlorure-3 de l'acénaphtène ([6]), opposé au magnésien du bromobenzène, conduit à l'acide acénaphtènesulfinique déjà connu (2 et 1) et à une substance cristallisée en aiguilles blanches, qui se forme en très petite quantité, contenant du soufre, présentant de l'acidité au tournesol, F 137-139°, mais non encore identifiée; *c.* le sulfochlorure-3 du phénanthrène ([7]) réagit sur le bromure de phénylmagnésien pour donner, avec d'assez bons rendements, le

---

([4]) Ch. Courtot et R. Geoffroy, *Comptes rendus,* 178, 1924, p. 2259.

([5]) Martson, Bogert et Richard, *Conklin. tr. chim., Tchechoslov.,* 5, 1933, p. 187.

([6]) Dziewonski et B. Grünberg et J. Schön, *Bul. int. Pol. Acad. Sciences, Lettres,* série A, 1930, p. 518.

([7]) Werner, *Lieb. Annalen,* 321, 1902, p. 251.

phénanthrènesulfinite de sodium jusqu'ici inconnu. Il se décompose à 320-330° en noircissant déjà à 300°. Il est soluble dans l'eau, mais donne une solution opalescente. Il ne fond pas à 360°. Il cristallise avec $0^{mol},5$ d'eau.

En résumé, les sulfinones de ces divers hydrocarbures polynucléaires ne sont pas facilement accessibles par les différentes méthodes mises en œuvre, contrairement à ce qui a lieu pour les hydrocarbures mononucléaires ([8]). Nous devons signaler que ces hydrocarbures polynucléaires permettent cependant l'accès aux dérivés acylés, avec des rendements parfois élevés ([9]), et les cétones sont plus faciles à purifier que les sulfinones; cela tient peut-être à la nature de la liaison semi-polaire soufre ([10]).

GÉNÉTIQUE. — *Pigment pourpre dans les hybrides de Blés, Engrains et Froments* (Tr. monococcum × Tr. vulgare). Note ([1]) de M. **Kuo-Chun Chin**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Nous avons signalé ([2]) que les plantules (F_3) issues du type maternel montrent, au cours de la germination, des gaines de couleur pourpre, semblables à celles des plantules du *Tr. monococcum* var. *vulgare*, et cela sans exception.

Les plantules (F_3) issues du type paternel ne présentent qu'en partie des gaines pourpres; la coloration a des tons variés. La moitié des plantutes reste de couleur blanche, comme chez le père, *Tr. vulgare* var. *Hybride de la paix*.

Poursuivant nos observations jusqu'à aujourd'hui, nous avons constaté que ce phénomène (8 générations) persistait sans modification. Nous avons donc été amené à nous demander si le pigment pourpre était de nature anthocyanique ou l'un des caractères mendéliens du croisement.

Les pigments anthocyaniques, de coloration rouge ou bleue, apparaissent sur les feuilles en automne, sous l'influence de la température à laquelle certaines fleurs sont également très sensibles (*Primula sinensis rubra*, rouge vers 20°, blanche en serre, vers 30°.) Le Lilas, violet à la température ordinaire, reste blanc en hiver à température élevée, sous l'action du forçage. Cette action est en rapport avec la richesse du contenu cellulaire en sucre. Toutes les actions qui augmentent la teneur en sucre favorisent le développement des pigments anthocyaniques; ainsi la décortication annulaire des tiges accumule la sève au dessus des anneaux et les pigments anthocyaniques apparaissent.

([8]) Ch. Courtot et J. Frenkiel, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 537.

([9]) Dziewonski et Schneyder, *Bul. int. Pol. Acad. Sciences, Lettres*, série A, 1930, p. 529; Werner et Schöler, *Ber. d. Chem. Ges.*, **39**, 1906, p. 1287; Graebe et Haas, *Lieb. Annalen*, **327**, 1903, p. 92; Willgerodt et Albert, *J. f. prakt. Chem.*, **84**, 1911, pp. 383 et 392; W. E. Bachmann, *Am. Soc.*, **5**, 1935, p. 555; Fortner, *Monatsh. Chem.*, **23**, 1902, p. 922.

([10]) Ch. Courtot, Frenkiel et Zwilling, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **3**, 1936, p. 37.

([1]) Séance du 12 juin 1944.

([2]) *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 240.

Le pigment pourpre propre aux hybrides du Blé n'est pas de même nature que les pigments anthocyaniques. Le fait que les gaines de plantules de *Tr. monococcum* var. *vulgare* sont de couleur pourpre a déjà été signalé par M. Percival dans son Ouvrage *The wheat plant* (1921), mais sans détails.

Nous avons observé que la couleur pourpre apparaît d'abord dans le coléoptile puis, très distinctement, dans les gaines des plantules, offrant la nuance pourprée des herbes d'automne. De près, on voit que c'est à *Tr. monococcum* var. *vulgare* que l'on doit cette couleur, qui persiste jusqu'à la mi-avril; elle disparaît peu à peu quand vient la chaleur. C'est d'abord la partie externe des gaînes qui se décolore; puis la couleur pourpre disparaît de la partie interne des gaines, enfin des tiges souterraines et jusqu'à la racine ou la couleur pourpre persiste plus longtemps.

Tr. monococcum et leurs hybrides de type maternel manifestent le même phénomène, mais l'époque de la disparition de la couleur pourpre est différente; elle est plus tardive chez le type maternel, donc les caractères héréditaires sont différents chez la mère et ses hybrides. Au cours de la floraison, la couleur pourpre réapparaît dans les anthères au moment de la fanaison (3).

Nous avons observé que les pigments anthocyaniques des plantules de Blé sont de couleur rouge et non pourpre; ils sont situés dans la partie extérieure des gaines et parfois sur la lame des feuilles, jamais dans les tiges souterraines. Ces pigments anthocyaniques n'apparaissent pas en même temps que les pigments pourpres qui se manifestent au cours de la germination et que les pigments anthocyaniques qui apparaissent plus tard sous l'influence du froid. Ces différences sont du type des variations instables; nous les retrouvons d'une part chez certaines variétés de Blé, d'autre part sur certaines plantules appartenant à une même variété issue d'une graine.

Chez *Tr. monococcum* (mère) et ses descendants du type maternel le pigment pourpre apparaît immédiatement après la germination, au début de la sortie des plantules, et ceci sans aucune exception. Nous trouvons quelques feuilles de *monococcum* portant des pigments anthocyaniques sur la lame des feuilles sans que soit modifiée la partie déjà chargée de pigments pourpres; ces deux pigments sont de nature différente.

D'autre part le Blé hybride de la paix (père) ne possède aucun pigment, pas plus pigment anthocyanique que pigment pourpre quelle que soit la température. Mais, chez les hybrides de type paternel, nous observons qu'une partie des plantules est chargée de pigments pourpres après la germination, au moment de la sortie des plantules et que ces pigments n'ont aucun rapport avec les pigments anthocyaniques; car plus tard nous trouvons quelques plantules pourvues de pigments anthocyaniques s'ajoutant soit aux plantules déjà pourvues de pigments pourpres, soit aux plantules totalement dépourvues de

---

(3) *C. R. Acad. Agriculture de France*, 28, 1943, p. 559.

pigments. Cette succession met en lumière des disjonctions singulières et très nettes chez les hybrides interspécifiques des Blés du type paternel.

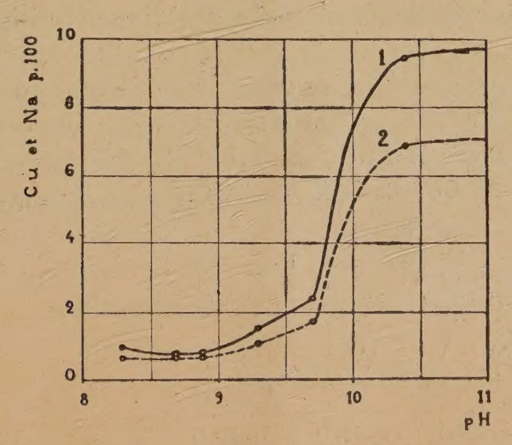
En conclusion, le pigment pourpre des hybrides de blés issus de *monococcum* forme une série de caractères mendéliens et ne sont nullement une manifestation du pigment anthocyanique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude des combinaisons entre protéides et cuivre prenant naissance en milieu alcalin.* Note ([1]) de MM. **Michel Macheboeuf** et **Max Viscontini**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons déjà décrit ([2]) l'affinité remarquable des protéides du sérum sanguin pour le cuivre. Si l'on mélange du sérum et de l'hydrate cuivrique, celui-ci se dissout en quantité variable avec le pH. Les complexes formés ne sont pas les mêmes suivant que l'on opère en milieu peu alcalin ou en présence d'une quantité notable d'alcali.

Pour étudier les complexes qui se forment en milieu alcalin, nous avons opéré en présence d'un léger excès d'hydrate cuivrique en faisant varier la quantité de soude ajoutée au sérum. Après 15 heures, l'excès d'hydrate cuivrique fut éliminé et nous avons précipité les protéides à chaud par de l'alcool ([3]) (5 volumes d'alcool à 95°). Le coagulum protéidique fut recueilli, lavé par de l'alcool bouillant, puis séché et analysé. Ce coagulum contient du cuivre et du sodium en quantités variables suivant le pH auquel a été réalisé le mélange du sérum et de l'hydrate cuivrique.

pH....	8,3.	8,7.	8,9.	9,3.	9,7.	9,8.	10,4.
Cu % de coagulum sec....	0,97	0,74	0,81	1,52	2,38	4,11	9,06
Na % »	0,66	0,71	0,70	1,09	1,66	3,0	6,9



Pour les courbes ci-dessus, sont portés en abscisses les pH mesurés lorsque le mélange de sérum, de soude et d'hydrate cuivrique avait atteint son équi-

([1]) Séance du 21 mai 1944.

([2]) *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 305.

([3]) En milieu très alcalin, la coagulation des protéides par l'alcool s'effectue mal; il est bon de la favoriser par addition d'éther.

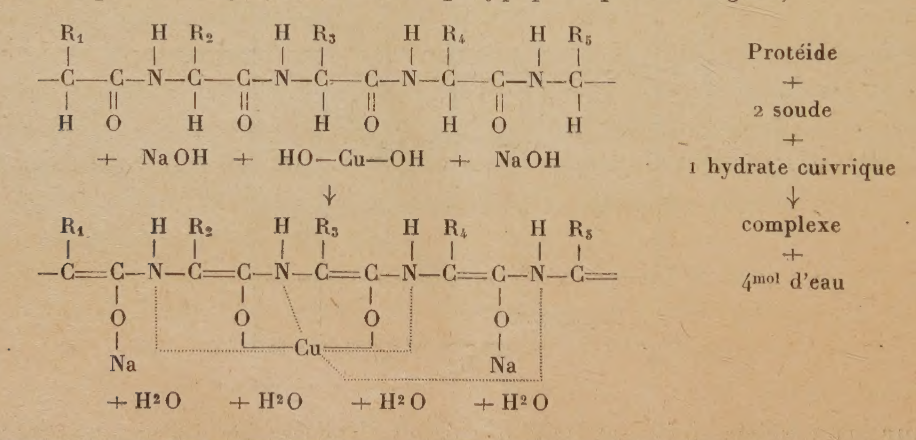
libre; en ordonnées sont portées les teneurs du coagulum en cuivre (courbe 1) et en sodium (courbe 2). Dans la zone des fortes alcalinités, le rapport entre les ordonnées des deux courbes est constant; il correspond alors à deux atomes de sodium pour un atome de cuivre.

Le sodium et le cuivre sont dans des états différents. Par dialyse, le sodium s'élimine rapidement tandis que le cuivre persiste en proportion très élevée, même si la dialyse dure très longtemps. Les chiffres suivants correspondent à trois expériences réalisées avec des mélanges effectués à des pH différents.

		pH......	7,8	8,4	9,1
Constitution du coagulum	protéidique fourni par la solution originelle.......	Cu %...	0,94	1,18	1,72
		Na %...	0,50	0,90	1,2
	fourni par la même solution après 45 jours de dialyse..	Cu %...	0,86	1,01	1,57
		Na %...	0	0	0

Nous avons cherché la limite à laquelle pouvait s'élever la proportion de cuivre que peuvent fixer les protéides. Cette limite est atteinte lorsque le pH dépasse 10,3 ou 10,5. Le coagulum protéidique contient alors 4 atomes d'azote pour un atome de cuivre et deux de sodium.

Pour interpréter ces résultats, nous avons fait appel aux quelques connaissances déjà obtenues sur les corps biurétiques, sur les combinaisons entre peptides et cuivre [4], et à certains faits mis en évidence par H. D. Dakin [5] au cours d'études sur le comportement des peptides en milieu alcalin. Nous pensons pouvoir schématiser la réaction entre protéide et hydrate cuivrique en milieu alcalin par la formule suivante, pour laquelle nous admettons que le protéide réagit sous forme énolique. (Pour simplifier, nous avons schématisé le protéide par un fragment de chaîne polypeptidique rectiligne.)



(4) M. Rising, P. Parker et D. Gaston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1178.
(5) *J. Biol. Chem.*, 13, 1912-1913, p. 357.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nature de la vitamine* P. *Remarquable activité de l'esculoside sur la résistance capillaire.* Note de MM. **Jean Lavollay** et **Jean Sevestre**, présentée par M. Maurice Javillier.

La vitamine C a été longtemps considérée comme la vitamine des capillaires, et nombreux sont les travaux, souvent oubliés maintenant, qui semblaient témoigner de l'action de cette substance sur la résistance des petits vaisseaux. En 1936 cependant, Szent-Györgyi et ses collaborateurs constatèrent que certains purpuras de l'Homme, caractérisés par la fragilité et la perméabilité aux protéines des capillaires, étaient rebelles à l'acide ascorbique; ces purpuras étaient par contre guéris par les sources naturelles de vitamine C (agrumes, paprika). D'où la notion d'une nouvelle vitamine, la vitamine P, qui, pensait-on, était un hétéroside d'une tétrahydroxy-flavanone, l'ériodictyol

D'autres fruits renferment des substances susceptibles de rétablir, chez l'animal, la résistance capillaire artificiellement abaissée par un régime scorbutigène (Zacho).

L'un de nous, avec Parrot et Sevestre (¹), a ainsi que Sévin, reconnu que différentes substances définies [des flavonols et leurs hétérosides; des anthocyanidols et leurs hétérosides (²), des catéchines, comme l'épicatéchine] présentent, à des degrés divers, l'activité vitaminique P.

Tous ces dérivés présentent une structure générale commune, qui est celle du phényl-chromane, dans lequel l'hétérocycle se trouve à différents degrés d'oxydation et dont la molécule porte un certain nombre de OH phénoliques et un OH alcoolique chez les catéchines.

Catéchine.

Il nous a paru particulièrement intéressant de rechercher s'il n'existe pas des

(¹) J. Lavollay et J.-L. Parrot, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 496; A. Sévin, *ibid.*, 216, 1943, p. 505; J. Lavollay, J.-L. Parrot et J. Sevestre, *ibid.*, 217, 1943, p. 540.

(²) Résultats non publiés.

substances naturelles, de structure différente, possédant une activité physiologique semblable.

Parmi les substances que nous avons étudiées chez le Cobaye, la coumarine, administrée dans la cavité péritonéale, en solution légèrement alcalinisée dans le sérum physiologique, s'est montrée d'une bonne activité. Nous avons alors recherché l'activité des dérivés naturels de cette substance. *L'esculoside du*

G—O—
HO—
CO
O

Esculoside.

marronnier, glucoside d'un dérivé dihydroxylé de la coumarine, *présente une activité de vitamine* P *considérable*. Il témoigne dès le 1/10 de gamma d'une activité mesurable.

Dose injectée (une seule fois) dans la cavité péritonéale du cobaye normal		100γ.	1γ.	0γ,1.
Résistance capillaire en cm de Hg	Avant	21,5	18	13
	24 h. plus tard	> 37,5	> 30	16
	48 h. »	> 38	> 30	16

Du point de vue structural, on notera que l'esculétol, aglycone de l'esculoside, possède, comme l'acide ascorbique, une fonction lactone et deux OH en *ortho*. On notera aussi qu'il s'agit d'un dérivé de l'α-benzopyrone, tandis que les flavanones et les flavonols sont des dérivés de la γ-benzopyrone.

La remarquable activité physiologique de l'esculoside sur les petits vaisseaux fournit l'explication des propriétés antihémorragiques depuis longtemps reconnues aux extraits de marronnier.

A 15^h45^m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITE SECRET.

La Section d'Anatomie et Zoologie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Louis Bouvier*.

En première ligne........... M. **Robert Courrier**.

En seconde ligne, ex æquo *par ordre alphabétique*........ MM. **Christian Champy**.
Emmanuel Fauré-Frémiet.
Pierre-P. Grassé.
René Jeannel.
Étienne Rabaud.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance publique.

La séance est levée à 17^h. L. B.